

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 122.453

N° 1.544.807

Classification internationale :

B 29-d.7/00

**Pellicule à cellules ouvertes.**

Société dite : CELANESE CORPORATION résidant aux États-Unis d'Amérique.

**Demandé le 27 septembre 1967, à 14<sup>h</sup> 47<sup>m</sup>, à Paris.**

Délivré par arrêté du 30 septembre 1968.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 45 du 8 novembre 1968.)

(Brevet d'invention dont la délivrance a été ajournée en exécution de l'article 11, § 7, de la loi du 5 juillet 1844 modifiée par la loi du 7 avril 1902.)



L'invention concerne de nouvelles pellicules caractérisées par une structure à cellules ouvertes et par une faible densité apparente, ainsi qu'un procédé pour préparer celles-ci à partir de polymères cristallins.

On a proposé de préparer des pellicules à partir de polymères cristallins, par exemple polypropylène, par extrusion à l'état fondu et refroidissement. Des pellicules de ce genre présentent des propriétés exceptionnelles telles que résistance, stabilité et rigidité élevées. La demanderesse a trouvé un type entièrement nouveau de matières pelliculaires qui, contrairement aux pellicules de l'art antérieur, présentent des densités apparentes plus faibles que les matières polymères à partir desquelles elles sont formées, habituellement au maximum 90 %, de préférence environ 50 à 75 %, des densités des matériaux polymères correspondants. Les dimensions des passages aux vides ou pores des cellules ouvertes accessibles de l'extérieur de la pellicule sont inférieurs à 5 000 angströms, par exemple 150 à 5 000 angströms déterminés, du point de vue porosité, par la pénétration du mercure, mesure qui détermine aussi le volume des vides ou l'espace des pores. La cristallinité finale de ces pellicules est au moins 40 %, de préférence au moins 50 %, et encore mieux de 50 à 60 %.

Avantageusement, les vides ou espaces des pores de la pellicule de la présente invention peuvent être modifiés de façon réversible quant à la dimension, c'est-à-dire qu'ils peuvent être agrandis au point de vue capacité volumétrique et ensuite diminués en étendant et ensuite en relâchant la partie de la pellicule ainsi modifiée. Si on le désire, on peut faire agrandir, diminuer ou disparaître sensiblement, de façon irréversible, de tels vides. L'importance de cette caractéristique apparaîtra facilement et les possibilités d'emploi

de pellicules selon l'invention sont en conséquence considérablement accrues.

En conséquence, l'invention a pour objet de préparer de nouvelles pellicules à cellules ouvertes caractérisées par des densités apparentes relativement faibles.

L'invention a encore pour objet de fournir des pellicules à cellules ouvertes, stables du point de vue dimensionnel, présentant des propriétés supérieures à celles des pellicules connues.

Un autre objet de l'invention est de fournir des pellicules qui présentent des vides ou pores qu'on peut modifier de façon réversible quant à la capacité volumétrique ou bien agrandir ou diminuer ou faire disparaître de façon irréversible.

C'est encore un autre objet de l'invention de fournir un procédé pour la fabrication de pellicules élastiques décrites ci-dessus.

D'autres objets apparaîtront au cours de la description détaillée ci-après.

Ici, l'expression « Densité apparente » signifie le poids par unité de volume total de la pellicule, le volume total étant déterminé par la quantité de mercure diffusant dans la pellicule sous pression élevée. Voir R.G. QUINN et al. dans « Journal of Applied Polymer Science », vol. 2, n° 6, pages 166-173 (1959).

Dans la description l'expression « structure à cellules ouvertes » signifie que la majeure partie des vides ou pores de la structure dans les limites géométriques de la pellicule est accessible aux surfaces planes extérieures de la pellicule.

Les nouvelles pellicules de l'invention sont formées à partir de pellicules précurseurs en un polymère filmogène relativement cristallin présentant une récupération élastique au temps de récupération zéro (défini ci-après) à 25 °C et à 65 % d'humidité relative d'au moins 50 % lorsqu'on la soumet à un allon-

gement standard (extension) de 50 % et de préférence une récupération élastique au temps zéro d'au moins 30 % lorsqu'on la soumet à un allongement de 50 %.

Il faut noter que bien qu'on utilise un allongement standard de 50 % pour identifier les propriétés élastiques des pellicules précurseurs de l'invention, cet allongement est simplement donné à titre d'exemple. Des pellicules de ce genre présenteront évidemment en général des récupérations élastiques pour des allongements de moins de 50 % supérieures à celles qu'elles présentent à 50 % d'allongement et de telles pellicules présentent des récupérations élastiques relativement élevées pour des allongements essentiellement supérieurs à 50 % par exemple des allongements, disons de 100 %.

Les pellicules précurseurs utilisées suivant la présente invention se différencient des pellicules formées à partir des élastomères classiques. Avec des élastomères classiques le comportement allongement-tension et en particulier la relation contrainte-température est gouvernée par un mécanisme d'entropie de déformation (élasticité caoutchouteuse). Le coefficient de température positif des forces de rétraction, c'est-à-dire la tension décroissant avec la température décroissante et la perte totale de propriétés élastiques à la température de transition vitreuse sont des conséquences particulières de l'entropie-élasticité. L'élasticité des pellicules précurseurs de l'invention, d'un autre côté, est d'une nature différente. Dans des essais thermodynamiques qualitatifs avec ces précurseurs, l'effort croissant lorsque la température diminue (coefficient de température négatif) peut être interprété comme signifiant que l'élasticité de ces matériaux n'est pas gouvernée par des effets d'entropie, mais dépend d'un terme d'énergie. De façon plus significative, on a trouvé que les pellicules de précurseurs de l'invention conservent leurs propriétés d'étirage à des températures auxquelles l'entropie-élasticité ne pourrait plus être efficace. Ainsi on peut conclure que le mécanisme d'étirage des pellicules précurseurs est basé sur l'énergie-élasticité et peut être rapporté à des élastomères non classiques.

Les caractéristiques ci-dessus nécessaires aux pellicules précurseurs peuvent être obtenues en utilisant une combinaison critique de variables de procédé et de phases opératoires. D'une façon large, le procédé nécessaire comprend la formation, c'est-à-dire l'extrusion de pellicules dans des conditions techniques suivies d'une phase de recuit pour communiquer le degré d'élasticité. Les conditions nécessaires du procédé comportent : 1) une vitesse rapide de tirage ; 2) rapport d'étirage élevé et 3) une

température de masse fondue basse, c'est-à-dire une température de la masse fondue essentiellement plus voisine de la température de fusion du polymère filmogène que dans les procédés d'extrusion habituels.

On peut réaliser la vitesse rapide de tirage par exemple dans une extrusion avec une filière à fente, en prévoyant un rouleau-preneur ou bobine pour la pellicule extrudée à une distance ne dépassant pas 5 cm et de préférence ne dépassant 2,5 cm de la fente ou orifice d'extrusion. En même temps, le rouleau-preneur doit travailler à une vitesse élevée, c'est-à-dire une vitesse d'au moins 7,5 m/mn de pellicules mesuré sur ledit rouleau étant donné que la vitesse de la pellicule est différente en réalité à la fente d'extrusion (où la pellicule est relativement épaisse) et au rouleau-preneur (où la pellicule est relativement plus mince).

Les rapports de tirage convenables pour préparer les précurseurs sont aussi élevés que 1000/1 et de préférence de l'ordre de 75/1 à environ 125/1.

La température de la masse à l'état fondu pour l'extrusion des précurseurs ne dépasse pas en général 100° au-dessus du point de fusion du polymère et, en général, la plus convenable se situe entre 10 et 40 °C au-dessus du point de fusion, tandis que le rapport d'étirage de l'extrusion, c'est-à-dire le rapport de la vitesse linéaire du rouleau-preneur à la vitesse linéaire de l'extrusion est d'au moins 20/1. La phase de recuit est en général réalisée à une température de l'ordre d'environ 5 à 100 °C au-dessous du point de fusion du polymère pendant une période d'au moins 10 secondes.

La première des deux phases essentielles de la présente invention est la phase de tirage dans laquelle la pellicule est tirée ou étirée. On peut réaliser ceci d'une façon continue en liaison avec une machine d'extrusion ou bien, on peut tirer la pellicule dans une opération séparée. Quel que soit le procédé suivi, la pellicule extrudée doit être tirée pour réaliser des objets de l'invention. Par l'expression « pellicule extrudée », on désigne une pellicule au moment où elle se solidifie d'abord à la sortie de l'appareil d'extrusion. On tire la pellicule extrudée pour lui communiquer la structure à cellules ouvertes et pour réduire la densité apparente de celle-ci. Le degré précis de tirage est important suivant l'invention du fait qu'une optimisation des propriétés utiles se produit pour des allongements intermédiaires plutôt que pour des taux élevés d'étirage.

Pour obtenir les taux optimum des caractéristiques mentionnées ci-dessus, on doit tirer la pellicule extrudée à un rapport de tirage

de 1,10/1 à 4/1 et de préférence de 1,25/1 à 2/1, par exemple, la vitesse du rouleau de tirage par rapport à la vitesse du rouleau d'alimentation. On peut opérer avec un rapport de tirage plus élevé que 4/1, mais habituellement, on n'utilisera pas ces valeurs étant donné que l'amélioration de la structure à cellules ouvertes est seulement légère dans la plupart des cas et que, dans certains cas, cette opération dans ces conditions peut être préjudiciable à la structure.

Suivant la présente invention, la pellicule est de préférence « tirée à froid » pour communiquer la structure de vides désirée. Dans cette opération, on tire la pellicule aux rapports de tirage ci-dessus à la température ambiante ou à des températures voisines de l'ambiante. On peut réaliser le tirage de toute manière convenable en utilisant les techniques connues dans lesquelles on fait avancer de façon positive par un dispositif de mouvement à un deuxième dispositif de mouvement fonctionnant à vitesse supérieure. La température de la pellicule en elle-même, en cours de tirage, est indiquée ci-après comme température de tirage.

La présente invention vise aussi le tirage de pellicules à des températures inférieures à l'ambiante aussi bien qu'à des températures supérieures à celles-ci. Toutefois la limite supérieure de la gamme de températures de tirage est critique et il est essentiel que cette limite ne soit pas dépassée. Cette qualité critique est illustrée par un graphique sur la figure 1 du dessin annexé. Le graphique présenté compare la réduction de densité exprimée en  $\text{g/cm}^3$  en ordonnée d'une pellicule de polypropylène typique avec la température du tirage ou étirage utilisée, exprimée en degrés C en abscisse. Du graphique, il ressort facilement que la réduction notable de la densité apparente de la pellicule peut être réalisée jusqu'à une température d'environ 93,3 °C, mais lorsqu'on dépasse cette température, il y a une diminution marquée de la réduction de la densité apparente de la pellicule. De façon surprenante dans ce cas, on ne peut réaliser aucune réduction essentielle lorsqu'on dépasse la limite supérieure de la phase d'étirage d'environ 11,1 °C. En conséquence, de préférence, on n'étire pas les pellicules de polypropylène de la présente invention à une température dépassant 104,4 °C, limite supérieure ; pour les pellicules d'acétal la température ne dépasse pas 124 °C, pour les pellicules de polyéthylène la température ne dépasse pas 104,4 °C.

Lorsqu'on étire la pellicule à des températures au-dessus de l'ambiante, on peut chauffer ladite pellicule par tous moyens conventionnels. De préférence, on chauffe la pellicule

à l'aide de rouleaux mobiles chauffés. Toutefois, on peut chauffer aussi la pellicule par passage au-dessus d'une plaque chauffée, dans un liquide chauffé, gaz chaud ou à l'aide de moyens analogues.

La deuxième phase essentielle du procédé de l'invention est la phase de figeage ou de recuit à chaud de la pellicule après son étirage, tandis que la pellicule est à l'état tendu. On a trouvé que le chauffage de la pellicule étirée, à l'état tendu, à une température de 90 °C ou au-dessus, a une influence remarquable sur la stabilité dimensionnelle des cellules ouvertes, et sur les caractéristiques de densité faible de celle-ci. En conséquence, on stabilise la pellicule étirée contre un retrait excessif, etc., en chauffant à une température qui est quelque peu supérieure à la température de tirage, tandis qu'elle est maintenue sous une tension telle que la pellicule ne puisse pas se rétracter librement ou puisse se rétracter seulement dans une mesure contrôlée, ne dépassant pas par exemple 15 % de la longueur initiale. Pour garantir une relaxation maximum des tensions introduites dans les pellicules au cours du travail antérieur et ainsi communiquer la stabilité désirée, on conduit de préférence le traitement à la chaleur à une température comprise dans l'intervalle allant de 100 à 160 °C pour le polypropylène, de 100 à 160 °C pour les polymères acétal, de 100 à 135 °C pour le polyéthylène, etc. La durée du traitement à chaud ne doit pas être supérieure à environ 0,1 seconde et peut être comprise dans l'intervalle de 0,5 seconde à environ 30 minutes, de préférence d'environ 2 secondes à 15 minutes. L'opération de tirage et le traitement par la chaleur peuvent être réalisés de façon successive ou bien ils peuvent être combinés en une seule opération, par étirage de la pellicule sur une surface de métal, par exemple des rouleaux chauffés à la température requise. Comme on peut le supposer à partir de la discussion ci-dessus, la densité apparente de la pellicule résultante à basse densité ayant subi le traitement à la chaleur est de façon significative inférieure à celle de la pellicule précurseur.

La pellicule résultante, à l'état sans tension, présente une densité apparente inférieure à la densité de la matière polymère à partir de laquelle elle est formée, habituellement inférieure à 95 %, de préférence de 50 à 75 % des densités de la matière polymère correspondante. Les dimensions des passages entre les vides ou pores de la structure à cellules ouvertes accessible à la surface plane extérieure de la pellicule sont de l'ordre de 5 000 angströms, par exemple 150 à 5 000 angströms comme on le détermine, du point

de vue porosité, par la pénétration du mercure, mesure qui détermine aussi les volumes des vides ou l'espace des pores. La cristallinité finale de cette pellicule est de préférence d'au moins 30 % et encore mieux de 40 % ou même d'au moins 50 %, par exemple 50 à 100 %.

Comme indiqué les pellicules précurseurs élastiques utilisées suivant l'invention se composent d'un polymère d'un type susceptible de présenter un degré marqué de cristallinité contrairement aux matériaux élastiques plus habituels ou classiques tels qu'un caoutchouc qui est essentiellement amorphe à l'état non étendu ou sans tension.

Un groupe caractéristique de polymères auxquels on peut appliquer l'invention comprend les polymères d'oléfine, par exemple le polypropylène, poly-3-méthyl-butène-1, poly-4-méthylpentène-1, polyéthylène ainsi que des copolymères du propylène, 3-méthyl-butène-1, 4-méthylpentène-1 ou éthylène, les uns avec les autres ou avec des quantités mineures d'autres oléfines, par exemple des copolymères du propylène et éthylène, copolymères d'une quantité majeure de 3-méthyl-butène-1 et d'une quantité mineure d'un *n*-alcène à chaîne droite tel que *n*-octène-1, *n*-hexène-1, *n*-hexadécène-1, *n*-octacédène-1, ou autres alcènes à chaîne relativement longue, aussi bien que des copolymères du 3-méthylpentène-1 et de certains des *n*-alcènes mentionnés précédemment en liaison avec le 3-méthyl-butène-1. Ces polymères sous forme de pellicules présentent en général un pourcentage de cristallinité d'au moins 50 %, par exemple 50 à 60 %.

Un autre groupe de polymères auxquels on peut appliquer l'invention sont les acétals polymères à poids moléculaire élevé. Bien qu'on envisage les homopolymères d'acétals (ou d'oxyméthylène) les polymères d'oxyméthylène préférés sont des copolymères statistiques d'oxyméthylène, par exemple un polymère comportant des motifs récurrents oxyméthylènes, c'est-à-dire — CH<sub>2</sub>O —, répartis avec des groupes — OR — dans la chaîne principale, R représentant un radical divalent comportant au moins deux atomes de carbone reliés directement l'un à l'autre et placés dans la chaîne entre les deux valences, tout substituant sur le radical R étant inerte, c'est-à-dire qu'il ne comporte pas de groupe fonctionnel interférant et produisant une réaction indésirable et dans lesquels une proportion majeure des motifs — OR — se trouve sous forme de motifs simples attachés aux groupes oxy-méthylènes sur chaque côté. Comme exemple préféré de polymères, on cite les copolymères du trioxane et les éthers cycliques comportant au moins 2 atomes de carbone adja-

cents tels que les copolymères décrits dans le brevet américain n° 3.027.352 de WALLING et al. Ces polymères sous forme de pellicules présentent une cristallinité d'au moins 50 %, par exemple de 50 à 60 %.

Comme autres polymères cristallins auxquels on peut appliquer l'invention, on cite les poly-(sulfure de méthylène), poly-(sulfure d'éthylène), poly-(oxyde de phénylène), polyamides, tels que polyhexaméthylèneadipamide (« Nylon 66 ») et polycaprolactane (« Nylon 6 ») et des polyesters tels que poly-(téréphthalate d'éthylène glycol).

Les types d'appareillage utilisables pour la formation de produits pelliculaires précurseurs suivant l'invention sont bien connus. Par exemple l'extrudeuse pour pellicule équipée avec une vis d'extrusion à filets peu profonds et une filière comme illustré sur la figure 2, qui est incorporée ici à titre de référence, est satisfaisante. Comme on le voit sur la figure 2, on introduit la résine dans la trémie 1 de l'extrudeuse 2 qui comporte une vis 3 et un fourreau équipé avec des éléments de chauffage 4. La résine est fondue et transportée par la vis dans la filière 5 à partir de laquelle elle est extrudée à travers une fente 6 sous forme d'une pellicule 7 qui est tirée grâce à un rouleau-preneur 8. Evidemment, on peut utiliser plus d'un rouleau-preneur avec différentes combinaisons.

En utilisant ce type d'appareillage, on peut extruder une pellicule avec un rapport d'étrage d'environ 20/1 à 1 000, de préférence 75/1 à 150/1. L'ouverture ou fente de la filière peut être de l'ordre par exemple de 0,075 à 5 mm. On peut extruder le polypropylène à la température de fusion d'environ 180 à 240 °C, de préférence 195 à 225 °C, tandis que les polymères d'acétals, par exemple du type décrit dans le brevet américain n° 3.027.352 déjà cité, peuvent être extrudés à la température de fusion d'environ 185 à 235 °C, de préférence 195 à 215 °C. On peut extruder le polyéthylène à la température d'extrusion d'environ 175 à 225 °C.

L'opération d'extrusion est obligatoirement conduite avec refroidissement et étrage rapides de manière à obtenir l'élasticité maximum, on peut réaliser ceci en montant le rouleau-preneur relativement près de la fente d'extrusion, par exemple à une distance de l'ordre de 5 cm et de préférence de l'ordre de 2,5 cm, ledit rouleau tournant aussi rapidement que possible sans provoquer la rupture. On peut utiliser une lame d'air dans l'intervalle de 2,5 cm de la fente. On peut faire tourner le rouleau-preneur par exemple à des vitesses de 6 à 300 m/mn, de préférence 15 à 150 m/mn.

Suivant une variante pour la formation des

pellicules précurseurs selon l'invention, on opère par extrusion soufflage de la pellicule, en utilisant une trémie et une extrudeuse qui sont essentiellement les mêmes que dans le cas de l'extrudeuse à fente de la figure 2. A partir de l'extrudeuse, la masse fondue pénètre dans la filière d'où on l'extrude à travers une fente ronde pour former une pellicule tubulaire présentant un diamètre initial  $D_1$ . De l'air est introduit dans le système et se trouve distribué au moyen d'un anneau d'air ou moyen analogue par l'intermédiaire d'une ouverture à l'intérieur de ladite pellicule tubulaire et a pour effet de souffler la pellicule tubulaire de façon à porter son diamètre à la valeur  $D_2$ . On prévoit une deuxième source d'air, ainsi que des moyens pour diriger cet air autour de la pellicule extrudée de façon à refroidir celle-ci rapidement et efficacement. Après un court chemin où la pellicule se refroidit et durcit complètement, on enroule celle-ci sur un rouleau envideur.

En utilisant le procédé de la gaine soufflée, le rapport d'étirage est de préférence compris entre 20/1 et 200/1, l'ouverture de la fente est de 0,5 mm à 5 mm, le rapport  $D_2/D_1$  est de 0,5 à 6,0 et la vitesse de réception de 9 à 210 m/mn. La température de la masse fondue peut être comprise dans l'intervalle indiqué précédemment pour l'extrusion avec une filière à fente droite.

Comme précédemment indiqué, la pellicule précurseur extrudée peut être soumise à un recuit initial de façon à développer l'élasticité désirée. En général, on réalise ce premier recuit à une température de l'ordre de 5 à 100 °C au-dessous de la température de fusion cristalline du polymère pendant une durée d'au moins 5 secondes. Ainsi pour le polypropylène, la température de recuit préférée est d'environ 100 à 155 °C, tandis que pour les copolymères d'oxyméthylène (acétal) la température de recuit préférée est d'environ 110 à 165 °C.

Un procédé de mise en œuvre de l'opération de recuit consiste à utiliser des rouleaux chauds (non représentés), auquel cas le temps de recuit est en général de l'ordre de 5 à 90 secondes ou davantage. Un autre procédé consiste à placer la pellicule à l'état sans tension dans un four (non représenté) à la température désirée, auquel cas le temps de séjour est de préférence de l'ordre de 30 secondes à une heure.

Suivant l'invention, la pellicule extrudée, et éventuellement recuite 7, passe sur un rouleau 8 et entre des dispositifs d'étirage convenables. Comme représenté sur la figure 2, ceci peut être réalisé par passage entre des rouleaux 9a et 9b et des rouleaux 10a et 10b, les rouleaux 10a et 10b tournant à des vitesses

ses périphériques supérieures à celles des rouleaux 9a et 9b de façon à réaliser un étirage de la pellicule dans une proportion prédéterminée. Par exemple, on peut faire tourner les rouleaux 9a et 9b avec une vitesse périphérique d'environ 3 à 330 mètres/minutes et les rouleaux 10a et 10b à une vitesse périphérique de 3,5 à 400 mètres/minute pour communiquer l'étirage désiré à la pellicule au fur et à mesure que se déroule l'opération d'étirage. La pellicule étirée 11 passe ensuite des rouleaux 9a, 9b, 10a et 10b dans un réchauffeur 12 et sur un rouleau de renvoi 13 pour s'enrouler sur la bobine 14. La vitesse périphérique du rouleau 13 peut être inférieure, identique ou supérieure à celle des rouleaux 10a et 10b de telle sorte que la pellicule passant dans le réchauffeur 12 ne puisse se rétracter ou puisse se rétracter dans une mesure contrôlée. Les rouleaux 8, 9a, 9b, 10a, 10b et 13 peuvent être entraînés au moyen de variateurs de vitesse continue pour ajuster les rapports de tirage ou d'étirage. La vitesse d'alimentation de la pellicule au réchauffeur et les temps de réchauffage sont ajustés de telle sorte qu'on obtienne, à la température d'étirage et de stabilisation choisie, les objectifs désirés.

On peut chauffer le réchauffeur 12 comme indiqué, de toute manière convenable, par exemple à l'aide d'une plaque chauffée, de liquide chauffé ou de gaz chauffé, etc. On peut remplacer évidemment ceux-ci par tous moyens de chauffage équivalents.

Grâce à l'invention, on peut obtenir une pellicule de polypropylène présentant, à 25 °C et dans une humidité relative de 65 %, une récupération élastique, pour un allongement de 50 %, de 50 à 90 %, une résistance en traction de 700 à 2 500 kg/cm<sup>2</sup> et un allongement à la rupture de 200 à 350 %, un module de 7 000 à 35 000 kg/cm<sup>2</sup> (tous les chiffres précédents s'entendent dans la direction d'étirage à la fabrication). En plus, les pellicules de polypropylène présentent en général d'autres propriétés dans l'intervalle suivant : une opacité allant de 25 % à 100 %, une perméabilité à O<sub>2</sub> de 100 000 à 150 000 et une perméabilité à N<sub>2</sub> de 100 000 à 150 000, une perméabilité au CO<sub>2</sub> de 15 000 à 30 000, les unités de perméabilité pour ces trois gaz étant exprimées en cm<sup>3</sup>/24/h/m<sup>2</sup>/atmosphère. Les autres propriétés sont les volumes de vide de 0,565 à 0,075 cm<sup>3</sup>/g, la densité de 0,60 à 0,85 g/cm<sup>3</sup> et une dimension de pores de 150 à 5 000 angströms, les valeurs des trois dernières propriétés étant déterminées par porosimétrie au mercure.

Les pellicules préparées suivant l'invention de copolymères d'oxyméthylène (tels que ceux décrits dans le brevet américain n° 3.027.352)

présentent en général des propriétés dans la direction d'étirage à la fabrication comprises dans les intervalles suivants à 25 °C et pour 65 % d'humidité relative : récupération élastique pour un allongement de 50 % : de 50 à 90 %, résistance en traction de 700 à 3 500 kg/cm<sup>2</sup>, allongement à la rupture de 50 à 150 %, module de 7 000 à 25 000 kg/cm<sup>2</sup>. En plus, de telles pellicules présentent une opacité allant de 20 % jusqu'à l'opacité complète, une densité de 0,95 à 1,3 g/cm<sup>3</sup>, un volume de vide de 0,343 à 0,061 et une dimension de pores de 150 à 5 000 angströms, les valeurs des trois dernières propriétés étant déterminées par porosimétrie au mercure. Les propriétés ci-dessus sont données à titre illustratif de produit typique et ne doivent pas être considérées comme limitant l'invention.

L'invention est en outre illustrée par les exemples ci-après.

#### Exemple 1

Le polymère filmogène de cet exemple est un copolymère présentant un index de fusion de 2,5, dérivant du trioxane avec 2 % du poids de polymère d'oxyde d'éthylène du type décrit au brevet d'Amérique des Etats-Unis n° 3.027.352 déjà cité, ayant subi un traitement de façon à éliminer les groupes instables comme décrit dans le brevet américain n° 3.229.623, et stabilisé de façon convenable.

On soumet le polymère décrit ci-dessus à l'extrusion à l'état fondu à 375 °C à travers une fente de 20 mm comme illustré à la figure 2 à une vitesse de cisaillement d'environ 46 secondes réciproques en utilisant une extrudeuse de 25 mm avec une vis d'extrusion à filets peu profonds. Le rapport longueur à diamètre du fourreau de l'extrudeuse est de 24/1. On étire le produit extrudé très rapidement à un rapport d'étirage de 270/1, on le met en contact avec un rouleau de moulage rotatif maintenu à 142,8 °C et à environ 6 mm de la fente de la filière. On enroule la pellicule produite de cette manière, elle présente les propriétés suivantes :

Epaisseur .....	0,012 mm
Récupération pour un allongement de 50 % .....	46 %

On soumet ensuite le polymère à un recuit dans un four à l'état non tendu à 145 °C pendant 16 heures. Au bout de la période de recuit, on retire du four, on laisse refroidir et on a trouvé que la pellicule présente les propriétés suivantes :

Epaisseur .....	0,012 mm
Récupération pour un allongement de 50 % à 25 °C ....	92 %
Densité déterminée par porosimétrie au mercure .....	1,40 g/cm <sup>3</sup>
On étire la pellicule à la température	

ambiante à 89 % de sa longueur initiale, on la maintient à l'état étendu à l'aide de pinces métalliques, et on l'expose à la chaleur dans un four à 150 °C pendant 2 minutes. Au bout de cette période, on la retire du four, on l'abandonne au refroidissement et on trouve qu'elle présente les propriétés suivantes :

Volume de vide déterminé par porosimétrie au mercure .....	0,18 cm <sup>3</sup> /g
Densité déterminée par porosimétrie au mercure ....	1,12 g/cm <sup>3</sup>
Dimensions de pores déterminées par porosimétrie au mercure .....	100 - 900 Å

#### Exemple 2

Cet exemple illustre un des emplois pour lesquels on peut utiliser les pellicules de la présente invention, dans ce cas comme membrane microporeuse pour la désalinisation d'une solution saline.

On extrude à l'état fondu le polymère comme décrit à l'exemple 1 et on soumet au recuit dans un four à 145 °C pendant 16 heures. A la fin de cette période on retire la pellicule du four et on l'abandonne au refroidissement. On étire une pellicule n° 1 de 91 % à la température ambiante et on la chauffe dans un four à l'état tendu à 142 °C pendant 8 minutes. On ne fait rien subir à la pellicule n° 2 après la première opération de recuit.

On place la pièce 1 dans une cellule supportée et on la met en contact d'un côté avec une solution de sel sous pression (0,5 % en poids de NaCl sous 42 kg/cm<sup>2</sup>). On obtient un écoulement de la solution à travers la pellicule dû au gradient de pression externe et on enregistre une valeur de 170 l/j/m<sup>2</sup>. La concentration en sel de la solution que l'on a forcée à travers la membrane se trouve réduite à 0,17 % en poids. On retourne la pellicule, c'est-à-dire qu'on met l'autre côté en contact initial avec la solution de sel pressurisé. Le flux et la teneur en sel sont 72,8 l/j/m<sup>2</sup> et 0,27 % en poids.

On répète le processus ci-dessus avec une pièce 2. On obtient aucun écoulement avec l'un ou l'autre des côtés faisant face vers l'amont.

#### Exemple 3

On extrude à l'état fondu du polypropylène cristallin d'index de fusion 4,0 et de densité 0,905 g/cm<sup>3</sup> à 193 °C à travers une fibre à fente de 20 mm en utilisant une extrudeuse de 45 mm avec une vis d'extrusion à filets peu profonds. Le rapport de la longueur au diamètre du fourreau de l'extrudeuse est 24/1. On étire l'extrudat au rapport d'étirage de

90/1, on le met en contact avec un rouleau de moulage rotatif maintenu à 85 °C et à 6 mm de la fente de la filière. La pellicule produite de cette manière présente les propriétés suivantes :

Épaisseur ..... 0,025 mm  
Récupération élastique à  
partir d'un allongement  
de 50 % ..... 49 %

On divise la pellicule résultante en deux morceaux qu'on soumet à un recuit dans un four à 130 °C pendant 15 minutes. Au bout de cette période, on retire du four et on abandonne au refroidissement. On étire la pellicule n° 1 de 190 % à la température ambiante et on lui fait subir un fixage à chaud à l'état étendu pendant 15 minutes à 130 °C. On ne fait subir à la pièce 2 aucun traitement après la première opération de recuit. L'analyse par porosimétrie au mercure (infusion) des deux échantillons donne les résultats suivants :

	Echantillon	
	n° 1	n° 2
Pénétration volume (cm <sup>3</sup> /g)	0,15	0,01
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0,79	0,89
Dimension de pores	100-1 000 Å	—

#### Exemple 4

On soumet le polymère décrit à l'exemple 3 à l'extrusion à l'état fondu sauf que le rapport d'étirage est de 180/1. La pellicule préparée de cette manière présente les propriétés suivantes :

Épaisseur ..... 0,012 mm  
Récupération pour un allongement de 50 % à 25 °C ..... 48 %

On soumet un échantillon de cette pellicule à un recuit dans un four à l'état sans tension à 125 °C pendant une heure, on retire du four et on abandonne au refroidissement. On trouve qu'elle présente les propriétés ci-après :

Récupération à partir d'un allongement de 50 % à 25 °C ..... 90 %

On étire les échantillons des deux pellicules, recuits et non recuits, à la température ambiante suivant deux séries d'allongement différent et fixage à la chaleur à l'état étendu pendant 5 minutes à 125 °C. On abandonne les deux échantillons au refroidissement et on trouve qu'ils présentent une densité apparente et volume de vide ci-après mesuré par porosimétrie au mercure.

(Voir tableaux colonne ci-contre)

Les valeurs comparatives pour la densité apparente et le volume de pores illustrent les aspects bénéfiques dus à l'opération de recuit avant l'opération d'étirage de l'invention.

Densité apparente g/cm<sup>3</sup>

	Recuit avant étirage	Aucun recuit avant étirage
Pourcentage d'allongement		
50 .....	0,804	0,853
100 .....	0,784	0,834
200 .....	0,755	0,831
300 .....	0,734	0,829

Volume de pores, cm<sup>3</sup>/g

	Recuit avant étirage	Non recuit avant étirage
Pourcentage d'allongement		
50 .....	0,144	0,070
100 .....	0,174	0,087
200 .....	0,224	0,094
300 .....	0,263	0,096

#### Exemple 5

On soumet à l'extrusion le polymère décrit à l'exemple 3 suivant le mode opératoire de cet exemple sauf que le rapport d'étirage est de 180/1. On soumet la pellicule ainsi produite à un recuit au four comme à l'exemple 4 et on l'abandonne au refroidissement. On a trouvé qu'elle présente les propriétés suivantes :

Récupération pour un allongement de 50 %

à 25 °C ..... 90 %

Perméabilité à l'oxygène

..... 2 700 cm<sup>3</sup>/24 h/m<sup>2</sup>/atm

Perméabilité à l'azote

..... 600 cm<sup>3</sup>/24 h/m<sup>2</sup>/atm

On étire un échantillon de la pellicule ainsi produite de façon à obtenir un allongement de 50 % à la température ambiante, on soumet au fixage à chaud à l'état étendu (sous tension) pendant 5 minutes à 125 °C. Au bout de cette période, on retire la pellicule du four, on l'abandonne au refroidissement et on a trouvé qu'elle présente les propriétés suivantes : supérieure à

Perméabilité à l'oxygène

..... 120 000 cm<sup>3</sup>/24 h/m<sup>2</sup>/atm

Perméabilité

à l'azote ..... 118 000 cm<sup>3</sup>/24 h/m<sup>2</sup>/atm

#### Exemple 6

On soumet le polymère de l'exemple 3 à l'extrusion à l'état fondu, on soumet au recuit sur des rouleaux chauffés comme suit : on fend le rouleau de pellicule produit de façon continue entre deux points et on le recueille en deux rouleaux d'une simple épaisseur, grâce à un

dispositif industriel de coupe et de bobinage à vitesse élevée. On enroule de façon serrée, un des rouleaux simples et on le fait passer en continu autour de trois rouleaux métalliques maintenus à 120 °C. Le temps de contact total sur les rouleaux chauds est de 37 secondes. Lorsque la pellicule se sépare des rouleaux métalliques chauffés on l'enroule sur la bobine, elle présente les propriétés suivantes :

Epaisseur .....	0,019 mm
Récupération à partir d'un allongement de 50 % à 25 °C	86 %
Résistance en traction (direction d'étirage à la fabrication en kg/cm <sup>2</sup> ) .....	476
Module en kg/cm <sup>2</sup> (direction d'étirage à la fabrication) .	21 000
Allongement à la rupture %	330

On étire en continu 300 mètres de pellicule préparée de cette manière pour lui communiquer un allongement de 50 % par passage sur quatre rouleaux métalliques rotatifs de 30 cm de diamètre, les deux derniers tournant à une vitesse angulaire 1 fois ½ plus grande que la vitesse angulaire des deux premiers. On stabilise partiellement la pellicule à l'état étendu par l'action d'une lampe de chauffage placée entre les troisième et quatrième rouleaux. Au fur et à mesure que la pellicule quitte le quatrième rouleau, on la reçoit sous tension et on ne lui laisse pas la possibilité de se détendre. On soumet la pellicule enroulée serrée ainsi produite à la stabilisation à la chaleur en la plaçant dans un four à 125 °C pendant 1 heure ½. Au bout de cette période on retire du four le rouleau de pellicule enroulée serrée et on détermine les propriétés qui sont les suivantes :

Résistance en traction (direction d'étirage à la fabrication) en kg/cm <sup>2</sup> .....	735
Allongement (direction d'étirage à la fabrication) en % .....	275
Module .....	7 000
Récupération élastique à 25 °C pour un allongement de 50 % (direction d'étirage à la fabrication) .....	84 %
Densité apparente déterminée par porosimétrie au mercure en g/cm <sup>3</sup> .....	0,755
Volume des pores déterminé par porosimétrie au mercure cm <sup>3</sup> /g ..	0,228
Dimensions des pores déterminées par porosimétrie au mercure ....	100-1 000 Å

$$\text{Récupération élastique} = \frac{\text{longueur totale à l'état étendu} - \text{distance finale entre les mâchoires}}{\text{longueur ajoutée lorsque la pellicule est étendue}} \times 100$$

Les autres propriétés mentionnées ont été déterminées suivant la méthode Standard ASTM comme suit :

#### Exemple 7

On soumet à l'extrusion à l'état fondu un échantillon de polyéthylène présentant une densité de 0,960 et un index de fusion de 0,7, à travers une filière avec ouverture annulaire mince de 1 mm et 100 mm de diamètre. On soumet à expansion de 1,5 fois la pellicule tubulaire chaude ainsi formée par une pression d'air interne et on refroidit par un courant d'air frappant la pellicule à partir d'un anneau d'air placé autour et au-dessus de la filière. On réalise l'extrusion à l'aide d'une extrudeuse avec un rapport longueur à diamètre du fourreau de 20/1 et une vis d'extrusion à filets peu profonds. On soumet le produit extrudé à l'étirage très rapidement pour obtenir un rapport d'étirage de 100/1 et on le fait passer entre une série de rouleaux qui aplatissent le tube et maintiennent la pression d'air interne. Après enroulement à la vitesse de 30 m/mn on trouve que la pellicule présente les propriétés suivantes :

Epaisseur .....	0,012 mm
Récupération à partir d'un allongement de 50 % .....	45 %

Ensuite on soumet la pellicule à un recuit au four à l'état sans tension à 115 °C pendant 16 heures.

Après retrait du four on abandonne la pellicule au refroidissement, on l'étire de 50 % à la température ambiante, on fait subir un fixage à chaud dans un four, à l'état étendu, sous tension, pendant 5 minutes à 120 °C.

On trouve que la pellicule traitée de cette manière présente les propriétés suivantes mesurées par porosimétrie au mercure :

Densité apparente .....	0,785 g/cm <sup>3</sup>
Volume de pores .....	0,25 cm <sup>3</sup> /g
Dimensions des pores .....	100-20 000 Å

Les valeurs de la récupération indiquées ci-dessus représentent la récupération élastique déterminée comme suit à 25 °C et dans une humidité relative de 65 %.

On place un échantillon de 15 mm de large dans une machine Instron pour l'essai des propriétés de traction, l'écart des mâchoires étant de 5 cm. On étire l'échantillon à raison de 2,5 cm/mn jusqu'à ce qu'on obtienne un allongement de 50 %. On maintient l'échantillon à cet allongement pendant une minute et ensuite on relâche à la même vitesse qu'on a étiré. On enregistre au fur et à mesure à l'état non chargé, à l'aide de l'appareil Instron. La récupération élastique est calculée comme suit :

Résistance en traction	ASTM D882 Méthode A - échantillon 15 mm de large
Allongement à la rupture	ASTM B882 Méthode A - échantillon 15 mm de large



Module .....	ASTM B882 Méthode A - échantillon 2,5 cm de large
Perméabilité à la vapeur humide	ASTM 9663T Méthode B - Processus B
Perméabilité à O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub>	ASTM D1434-63 Méthode cellule Dow, sauf que par suite de la perméabilité au gaz excessivement élevée on lamine deux pellicules ensemble avec un revêtement de la Société « Interchemical » « NB 483C » qui présente une épaisseur de 0,0025 mm.
Densité .....	déterminée par la pénétration du mercure. Voir « Textile Research Journal », volume 33, p. 21 et suiv., 1963, par R. G. QUINN.
Limpidité .....	ASTM D1003 processus A, voir figure 2.

Les valeurs du pourcentage de cristallinité données ci-dessus sont déterminées en utilisant le procédé décrit dans un article de R. G. QUINN et al. dans « Journal of Applied Polymer Science », volume 2, n° 5, p. 166-173, 1959.

Les pellicules élastiques de l'invention sont utilisables comme emballage susceptibles d'être imprimés, membranes microporeuses pour des opérations de dialyse, etc.

Il est bien entendu que la description détaillée ci-dessus est donnée simplement à titre illustratif et qu'on pourra apporter des modifications et variations sans sortir du cadre de la présente invention.

#### RÉSUMÉ

1° Une pellicule d'un polymère, ladite pellicule étant caractérisée par une structure à cellules ouvertes et une densité apparente, inférieure à la densité réelle dudit polymère, lorsque ladite pellicule a été étirée.

2° La pellicule suivant 1° dans laquelle la dimension des vides formés dans ladite structure à cellules ouvertes est inférieure à 5 000 angströms.

3° Pellicule suivant 2° dans laquelle la capacité volumétrique desdits vides peut être modifiée de façon réversible.

4° Pellicule suivant 1° dans laquelle le polymère présente une cristallinité d'au moins 40 %.

5° Pellicule suivant 4° dans laquelle le polymère est le polypropylène.

6° Pellicule suivant 4° dans laquelle le polymère est un polymère d'oxyméthylène.

7° Pellicule suivant 4° dans laquelle le polymère est le polyéthylène.

8° Pellicule en matière polymère, stable du point de vue dimensionnel, ladite pellicule présentant une structure à cellules ouvertes comprenant des pores inférieurs à 5 000 Å et caractérisée par un mécanisme d'étirage basé sur énergie-élasticité.

9° Dans un procédé pour préparer une pellicule à partir d'un polymère avec une cristallinité d'au moins 40 % et une récupération élastique, pour un allongement de 50 %, d'au moins 60 % à 25 °C, les opérations qui comprennent l'étirage de ladite pellicule et le recuit de ladite pellicule sous tension.

10° Procédé suivant 9° dans laquelle on réalise l'étirage avec un rapport d'étirage compris entre 1,10/1 et 4/1.

11° Procédé suivant 9° dans lequel le polymère est le polypropylène et l'étirage est réalisé à une température inférieure à 104,4 °C.

12° Procédé suivant 9° dans lequel le polymère est un polymère d'oxyméthylène et l'étirage est réalisé à une température inférieure à 107,2 °C.

13° Procédé suivant 9° dans lequel le polymère est le polyéthylène et l'étirage est réalisé à une température inférieure à 93,3 °C.

14° Procédé suivant 9° dans lequel le recuit est réalisé à une température allant de 90 °C au point de fusion du polymère.

15° Procédé de fabrication d'une pellicule à partir d'un polymère, ladite pellicule présentant une densité apparente non supérieure à environ 90 % de la densité du polymère, procédé qui comporte l'extrusion sous forme d'une pellicule, du polymère fondu, ce dernier présentant une cristallinité à l'état solide d'au moins 40 %, à une température de la masse fondue dépassant au maximum de 100 °C le point de fusion cristalline du polymère, la réception de la pellicule résultante à un rapport d'étirage du polymère d'au moins 20/1 et le recuit de la pellicule résultante à une température comprise dans un domaine allant de 5 à 100° au-dessous du point de fusion cristalline du polymère pendant une période d'au moins 5 secondes et suffisante pour développer dans la pellicule une récupération élastique d'au moins 70 % de l'allongement de 50 % à 25 °C, l'étirage de la pellicule à un rapport d'étirage de 1,25/1 à 4/1, et le fixage à chaud de la pellicule ainsi étirée.

16° Procédé suivant 15° dans lequel ledit polymère est extrudé sous forme d'une pellicule tubulaire avec pression d'air à l'intérieur qui gonfle la pellicule tubulaire à un diamètre supérieur, le rapport du diamètre de la pellicule

[1.544.807]

— 10 —

cule soufflée au diamètre de la pellicule à la | à 6,0 avec un rapport d'étirage compris entre  
sortie de l'extrudeuse étant de l'ordre de 0,5 | 20/1 et 100/1.

Société dite : CELANESE CORPORATION

Par procuration :

Office Josse

Fig. 2.

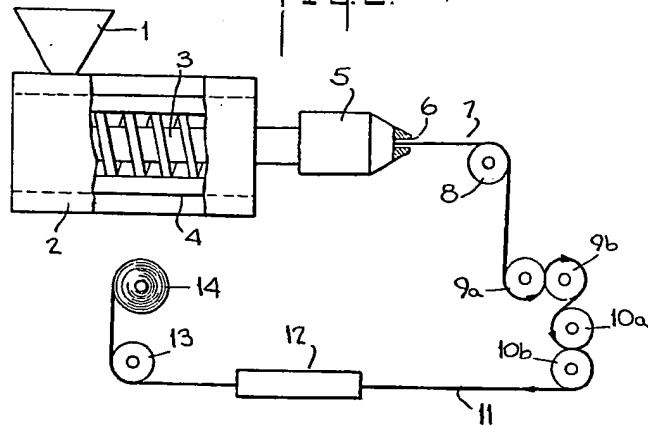


Fig. 1.

